Untersuchungen über das 3,5-Methyl-phenyl-pyrazol.

Inaugural-Dissertation
zur Erlangung der Doktorwürde
einer hohen Philosophischen Fakultät
der Philipps-Universität zu Marburg

vorgelegt von

Hans Stuhlmann
aus Kiel.

Untersuchungen über das 3,5-Methyl-phenyl-pyrazol.

Inaugural-Dissertation
zur Erlangung der Doktorwürde
einer hohen Philosophischen Fakultät
der Philipps-Universität zu Marburg

vorgelegt von

Hans Stuhlmann
aus Kiel.

1926.
Druck von C. H. Jebens, Kiel.

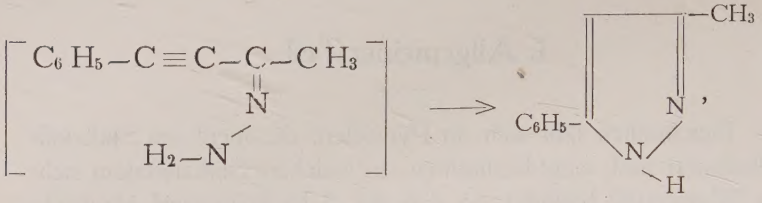
Von der Philosophischen Fakultät der Universität Marburg als Dissertation angenommen am 3. 2. 1926.

Berichterstatter: Professor Dr. K. v. Auwers.
Tag der mündlichen Prüfung: 3. 3. 1926.

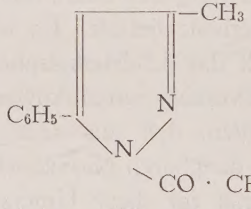
Meinen lieben Eltern!

aceton und Hydrazinhydrat. Dasselbe Pyrazol hatte Moureu[1]) aus Acetylphenylacetylen und Hydrazinhydrat erhalten:

$$C_6H_5-C\equiv C-CO-CH_3 + NH_2 \cdot NH_2 =$$



ebenso Goldschmidt[2]) auf einem unten näher beschriebenen Wege. Diese Verbindung siedet unter 14 mm Druck bei 192° und schmilzt bei 126° bis 127°. Sjollema hat sie durch Destillation gereinigt. Bequemer kann man sie durch Umkristallisieren aus Benzin in schönen, farblosen Kristallen erhalten, während der Körper aus heißem Wasser als schwammige, schwer zu verreibende Masse erhalten wird. Sein Pikrat schmilzt bei 159°, das salzsaure Salz bei 207° bis 210° (Sjollema: 205°). Ein von Sjollema aus dem Pyrazol und Essigsäureanhydrid hergestelltes Acetylphenylmethylpyrazol

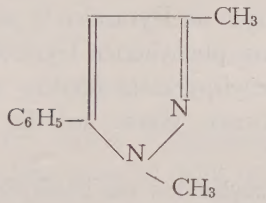


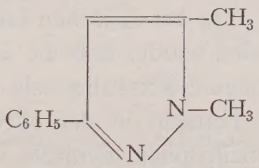
wurde mit Acetylchlorid dargestellt und schmolz, wie angegeben, bei 43°. (Es empfiehlt sich nicht, diesen Körper, wie Sjollema angibt, aus Äthylalkohol umzukristallisieren, da er darin sehr leicht löslich ist). Gleichfalls noch einmal dargestellt wurde das bromwasserstoffsaure Salz des 3,5-Phenyl-methyl-4-brom-pyrazols (Sjollema spricht von einem Phenyl-methyl-pyrazol-dibromid) vom Schmelzpunkt 210° (Sjollema: 205°), welches, mit Wasser gekocht, das 3,5-Methyl-phenyl-4-brom-pyrazol vom Schmelzpunkt 96° (Sjollema 93°) lieferte. Um die analoge Chlorverbindung kennenzulernen, wurde aus dem Ausgangs-

[1]) C. r. 136, 1263. (1903).
[2]) B. 28, 2952 (1895).

material und Sulfurylchlorid das 3,5-Phenyl-methyl-4-chlor-pyrazol dargestellt. Es schmolz bei 109°, sein salzsaures Salz bei 196°. Um neben dem Acetylderivat vom Schmelzpunkt 43° (s. o.) das entsprechende Benzoylderivat kennenzulernen, stellte man das 1-Benzoyl-3,5-methyl-phenyl-pyrazol vom Schmelzpunkt 84° dar.

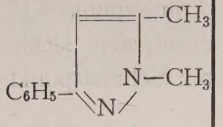
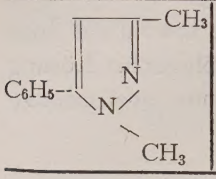
Beim Methylieren des Ausgangsmaterials, sowohl mit Jodmethyl in der Bombe bei 100° als auch in alkoholischer Lösung mit Natriumalkoholat und Jodmethyl wurden nun zwei isomere N-Methylderivate erhalten:





Der eine Körper schmolz bei 36°, sein Pikrat bei 184°, der andere bei 22°, sein Pikrat bei 128°. Getrennt wurden diese beiden Pyrazole dadurch, daß man das rohe Methylierungsprodukt in Äther mit der berechneten Menge ätherischer Pikrinsäure versetzte. Das Pikrat vom Schmelzpunkt 184° fiel selbst aus verdünnten Lösungen leicht und quantitativ aus, das niedrig schmelzende, wesentlich leichter lösliche läßt sich dagegen bequem aus der Mutterlauge gewinnen. Durch Umkristallisieren der Pikrate aus Methylalkohol und Zerlegung durch Natronlauge erhielt man die reinen Dimethyl-phenyl-pyrazole. Das hochschmelzende entstand zu etwa 75%, das andere zu 25%. Beide sind farblos und besitzen einen angenehmen Geruch.

Es handelte sich jetzt darum, die Konstitution dieser beiden Isomeren zu bestimmen. Vermutungen über ihre etwaige Konstitution wurden angestellt nach dem optischen Befund (Die nachstehender Tabelle zugrundeliegenden, sowie sämtliche außerdem in dieser Arbeit angeführten optischen Bestimmungen wurden von Frl. Waltraut Ernst im hiesigen Institut ausgeführt):

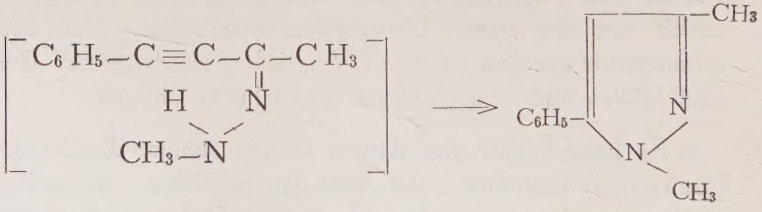
Formel	Siedep. 12"	F. P.	F. P. d. Pikr.	Temp.	Dichte	$E\,\Sigma_\alpha$	$E\,\Sigma_D$	$E\,(\Sigma\beta-\Sigma_\alpha)$
	162°	36°	184°	15,8°	1,0780	+0,89	+0,96	+ 35 %
	146°	22°	127°	15,5°	1,0656	+0,60	+0,63	+ 23 %

Da bei optischen Untersuchungen an Pyrazolen[1]) stets gefunden wurde, daß die in 5-Stellung phenylierten Pyrazole eine geringere Exaltation als die 3-Phenyl-pyrazole zeigten, wurden die Formeln in der oben angegebenen Weise auf die beiden Dimethylphenylpyrazole verteilt.

Durch Kondensation von Benzoylaceton mit Methylhydrazin entstanden beide Isomere, was nicht weiter verwunderlich ist, da bei dem Diketon die Möglichkeit für die Bildung beider Pyrazole besteht.

Zur genauen Feststellung der Konstitution suchte man nun eine Synthese durchzuführen, bei der nur eine der beiden Verbindungen entstehen sollte. Zunächst ließ man zu diesem Zweck auf das bereits eingangs erwähnte Acetylphenylacetylen Methylhydrazin einwirken. Die Reaktion sollte nach folgendem Schema verlaufen:

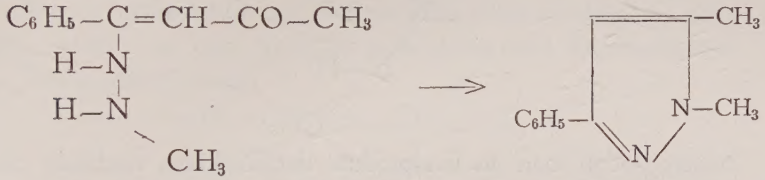
$$C_6H_5-C\equiv C-CO-CH_3 + NH_2\cdot NH\cdot CH_3 =$$



In der Erwartung, daß nur dieses Pyrazol entstehen würde, wurde man durch den Versuch enttäuscht. Sowohl beim Ar-

[1]) vergl. Dissertation W. Ernst, Marburg 1926.

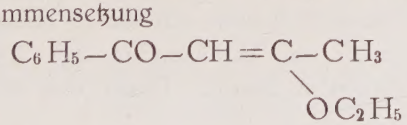
beiten bei Zimmertemperatur als auch bei -12^0 erhielt man 60% hochschmelzendes und 40% niedrigschmelzendes Dimethyl-phenylpyrazol. Es mußten also zwei Reaktionen nebeneinander her gelaufen sein: einmal die Bildung eines Methylhydrazons und Ringschluß nach obigem Schema (Methylhydrazone lassen sich als Zwischenprodukte meist nicht fassen) und zweitens Anlagerung des Methylhydrazins an die dreifache Bindung und darauffolgende Ringschließung zum 1,5-Dimethyl-3-phenyl-pyrazol gemäß folgender Gleichung:



Eine andere Möglichkeit zur Bildung des 1,5-Dimethyl-3-phenyl-pyrazols ist nicht denkbar, denn daß die Methylgruppe am Stickstoffatom eines primär gebildeten 1,3-Dimethyl-5-phenyl-pyrazols so locker säße, daß sie von einem Stickstoffatom an das andere wandern könnte, spricht gegen alle Erfahrungen auf diesem Gebiet.

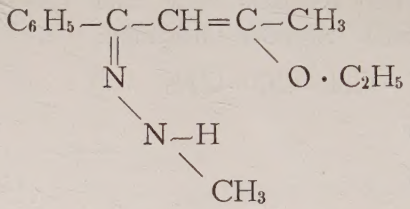
Bemerkt sei hier, daß Auwers und Ottens[1]) bei der Einwirkung von Methylhydrazin auf Phenylpropargylaldehyd nur ein Pyrazol erhielten, und zwar dasjenige, dessen Bildung der Ersatz des Ketosauerstoffs durch den Hydrazinrest vorhergegangen sein mußte. Wie sich später gezeigt hat (vergl. unten die endgültigen Konstitutionsbeweise), findet bei der Einwirkung des Methylhydrazins auf Acetylphenylacetylen die Anlagerung an die dreifache Bindung in überwiegendem Maße statt.

Nachdem dieser Versuch zum Beweis der Konstitution der beiden Isomeren fehlgeschlagen war, sollte zu diesem Zweck der von Claisen[2]) dargestellte α-O-Äthyläther des Benzoylacetons folgender Zusammensetzung



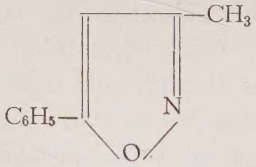
[1]) B. 58, 2060 (1925).
[2]) B. 40, 3909 (1907).

herangezogen werden. Die Struktur dieses, aus Benzoylaceton und Orthoameisensäureäthylester dargestellten Äthers ist in letzter Zeit von Weygandt [1]) angezweifelt worden. Claisen hat aber in einer kürzlich veröffentlichten Arbeit [2]) die Argumente Weygandts widerlegt und festgestellt, daß dem hier in Frage kommenden Äther die obige Formel zukommt. Er sollte, mit Methyl-hydrazin zusammengebracht, intermediär das Hydrazon



bilden, sodaß man als Endprodukt der Reaktion, nachdem sich Alkohol abgespaltet hatte, das 1,5-Dimethyl-3-phenyl-pyrazol erwartete. Auch dieser Versuch führte nicht zum gewünschten Ziel. Sowohl beim Arbeiten mit Methylhydrazin bei Zimmertemperatur wie bei -15^0 entstanden beide Isomere. Das ließ sich nur so erklären, daß im ersten Falle durch die freigewordene Essigsäure, im zweiten durch die Base Methylhydrazin der tatsächlich sehr empfindliche Äther zunächst verseift worden war, sodaß man es dann mit einer Reaktion zwischen freiem Benzoylaceton und Methylhydrazin zu tun hatte, welche, wie oben geschildert, beide Isomeren liefert.

Zur Aufklärung der noch nicht gelösten Frage wurde weiterhin ein Weg beschritten, der vom 3-Methyl-5-phenyl-isoxazol

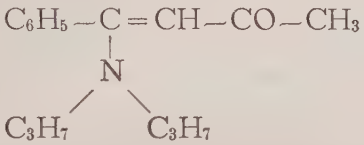


ausging. Goldschmidt [3]) hatte auf diesen Körper, dessen Konstitution feststeht, im Bombenrohr bei 200^0 alkoholisches Ammoniak einwirken lassen. Dabei war der Sauerstoff des

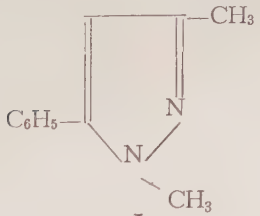
[1]) B. 58, 1473 (1925).
[2]) B. 59, 144 (1926).
[3]) B. 28, 2952 (1895).

Isoxazols durch eine Imidogruppe ersetzt worden und er hatte das 3,5-Methyl-phenyl-pyrazol erhalten. Es war nun anzunehmen, daß, wenn man statt Ammoniak Methylamin verwendete, ein 1,3-Dimethyl-5-phenyl-pyrazol entstehen würde. Man gab sich die denkbar größte Mühe, änderte die Versuchsbedingungen nach allen möglichen Richtungen ab, ein Ergebnis wurde nicht erzielt. Außer undefinierbaren Harzen wurden geringe Mengen von Basen festgestellt, die aber nicht als Pyrazole identifiziert werden konnten.

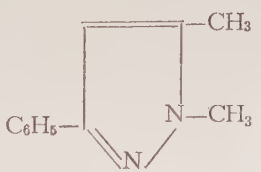
Da verfiel man auf eine Methode, die schon André [1]) benutzt hatte, indem er aus Acetylphenylacetylen und Dipropylamin das Anlagerungsprodukt



hergestellt und dieses dann mit Hydrazinhydrat kondensiert hatte, wobei unter Abspaltung von Dipropylamin und Ringschließung sich das 3,5-Methyl-phenyl-pyrazol bildete [2]). Das bei 193° unter 13 mm siedende und bei 46° schmelzende Anlagerungsprodukt wurde dargestellt und mit einer alkoholischen Lösung von freiem Methylhydrazin in der Bombe auf 100° erhitzt. Der Versuch war erfolgreich. Außer viel unverändertem Dipropylamin-Derivat erhielt man nur ein Dimethyl-phenyl-pyrazol, und zwar das bei 22° schmelzende, dem nach diesem Konstitutionsbeweis also die Formel I zukommt:



I.



II.

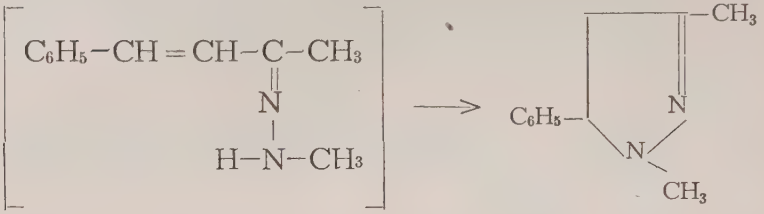
Für das bei 36° schmelzende Isomere bleibt dann die Formel II, es ist demnach das 1,5-Dimethyl-3-phenyl-pyrazol.

[1]) A. ch. (8) 29, 576, 587 (1913).

[2]) C. r. 155, 53 (1913).

Es fehlte nun in der Folgezeit auch nicht an weiteren Beweisen, die diese Feststellung stützten. So stellte Herr Heimke im hiesigen Institut das 1,3-Dimethyl-5-phenyl-pyrazolin aus Benzalaceton und Methylhydrazin dar:

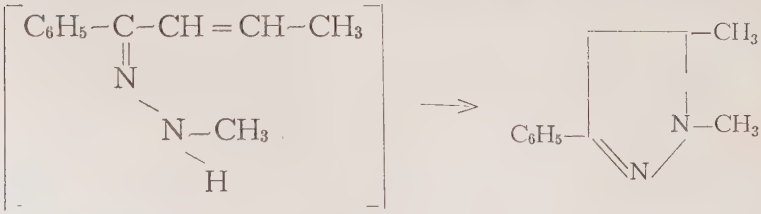
$$C_6H_5-CH=CH-CO-CH_3 + CH_3 \cdot NH \cdot NH_2 =$$



nach einer Vorschrift von Auwers und Kreuder [1]), die auch die Konstitution des Pyrazolins vollkommen klarstellte. Als Herr Heimke dieses Pyrazolin mit Bleisuperoxyd in Eisessig oxydierte, erhielt er ein Pyrazol, dessen Pikrat bei 128° schmolz und identisch war mit einem der beiden oben beschriebenen Isomeren.

Andererseits reduzierte ich das bei 36° schmelzende Dimethylphenylpyrazol mit Natrium in siedendem Alkohol und gewann ein Pyrazolin, dessen Pikrat bei 155° bis 156° schmolz und identisch war mit dem von Herrn Heimke aus Propenylphenylketon und Methylhydrazin dargestellten 1,5-Dimethyl-3-phenyl-pyrazolin, über dessen Konstitution nach seiner Bildungsweise kein Zweifel bestehen kann:

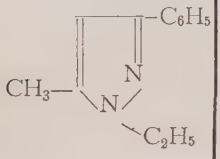
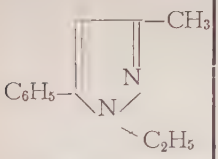
$$C_6H_5-CO-CH=CH-CH_3 + CH_3 \cdot NH \cdot NH_2 =$$



So herrscht nunmehr über die N-Methyl-Substitutionsprodukte des 3,5-Methyl-phenyl-pyrazols vollkommene Klarheit.

[1]) B. 58, 1974 (1925).

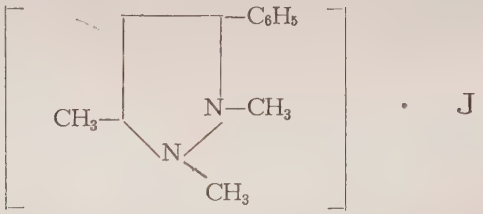
Ganz analoge Verhältnisse traf man beim Äthylieren des Ausgangsmaterials an. Beim Erhitzen mit Bromäthyl im Rohr auf 100° erhielt man zwei isomere Methyl-äthyl-phenyl-pyrazole, und zwar 90 % eines höher siedenden und 10 % eines niedriger siedenden Körpers. Da der eine in überwiegender Menge entstand, den höheren Siedepunkt und sein Pikrat den höheren Schmelzpunkt besaß (letzteres war außerdem sehr schwer in Äther löslich), nahm man an, daß die Konstitution der beiden Körper denen der Methylderivate analog sei und erteilte ihnen die in folgender Tabelle angegebenen Formeln, mit denen auch die optischen Daten in Einklang stehen:

Formel	Siedep. 14"	F. P.	F. P. d. Pikr.	Temp.	Dichte	E Σ_α	E Σ_D	E $(\Sigma\beta - \Sigma_\alpha)$
	170°	—	196°	20,7°	1,0474	+0,98	+1,04	+ 35 %
	145°	—	116°	20,3°	1,0333	+0,57	+0,61	+ 19 %

Weitere N-Alkyl-Derivate vom 3,5-Methyl-phenyl-pyrazol sind nicht untersucht worden.

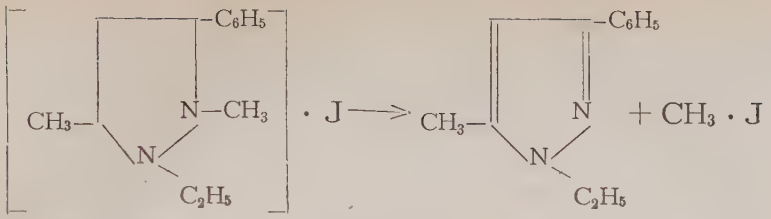
Eine Erklärung dafür, daß bei diesen Versuchen stets das Produkt, welches die beiden Alkylgruppen in benachbarter Stellung enthält, in überwiegender Menge entsteht, läßt sich vorderhand nicht geben; jedenfalls dürften elektrochemische Einflüsse, wie früher angenommen wurde, auf die Konstitution von Verbindungen dieser Art ohne Wirkung sein. Eher ließe sich denken, daß die Basizität des dem Phenylrest benachbarten Stickstoffatoms durch diese Gruppe wesentlich herabgesetzt wird, so daß dieses nicht in dem Maße wie das andere Stickstoffatom befähigt ist, Substituenten an sich zu binden.

Die quartären Halogenalkylate substituierter Pyrazole (und Indazole) und die Spaltprodukte daraus durch Erhitzen über den Schmelzpunkt haben bei früheren Untersuchungen in mehrfacher Hinsicht ein besonderes Interesse beansprucht. So erhielten z. B. Auwers und Niemeyer[1]) beim Spalten des Jodmethylates vom 1-Methyl-3-chlor-5-methyl-pyrazol sowie des isomeren 1-Methyl-5-chlor-3-methyl-pyrazol-Jodmethylates außer Jodmethyl nur ein Spaltprodukt, nämlich das 1,5-Dimethyl-3-chlor-pyrazol. Um nun diese Verhältnisse an den quartären Salzen der beiden 1,3(5)-Dimethyl-5(3)-phenyl-pyrazole zu untersuchen, wurden beide Isomeren für sich mit überschüssigem Jodmethyl in der Bombe auf 100° erhitzt. Man erhielt bei beiden Versuchen, wie erwartet, dasselbe Jodmethylat (das man schon früher in geringer Menge als Nebenprodukt bei der Methylierung des Ausgangsmaterials erhalten hatte). Es hat folgende Formel:



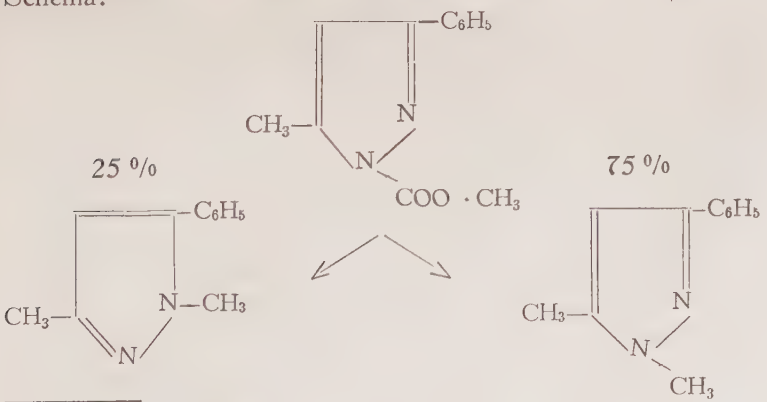
und schmilzt bei 187°. (Sjollema hatte es schon dargestellt und als Schmelzpunkt 190° angegeben). Die obige Strukturformel, die der modernen Auffassung über die Konstitution quartärer Salze (ionogene Bindung des Halogens) entspricht, erklärt das Auftreten desselben Jodmethylates aus beiden Isomeren. Erhitzte man diese Verbindung über den Schmelzpunkt, so entwich Jodmethyl und darauf destillierte ein Öl ab, das zu etwa 66% aus 1,5-Dimethyl-3-phenyl-pyrazol und zu etwa 34% aus der isomeren Base bestand. Man sieht, daß die Konfiguration des 1,5-Dialkyl-Derivates stets die begünstigtere darstellt. Um einen Schritt weiter zu gehen, wurde das Jodmethylat vom 1-Äthyl-3-phenyl-5-methyl-pyrazol vom Schmelzpunkt 121° dargestellt. Auch dies quartäre Salz wurde durch Erhitzen über den Schmelzpunkt gespalten, jedoch erhielt man hier außer Jodmethyl nur ein Spaltprodukt, nämlich das 1-Äthyl-3-phenyl-5-methyl-pyrazol:

[1]) J. pr. 110, 172 (1925).



Dieses Ergebnis steht durchaus mit den Erfahrungen im Einklang. An und für sich entstand, wie oben beschrieben, beim Spalten eines quartären Salzes, das gleiche Alkylreste an den beiden Stickstoffatomen enthält, stets das in überwiegender Menge, in dem die beiden Alkyle die 1,5-Stellung einnehmen. Da nun außerdem, wie Auwers und Pfuhl[1]) eindeutig bewiesen haben, der Äthylrest fester am Stickstoff haftet als der Methylrest, war beim Spalten des oben erwähnten Jodmethylates vom Schmelzpunkt 121° von vornherein mit ziemlicher Wahrscheinlichkeit ausschließlich das 1-Äthyl-3-phenyl-5-methylpyrazol zu erwarten, wie der Versuch bestätigte.

Des weiteren wurden eingehend die N-Carbonsäure-Derivate des 3,5-Methyl-phenyl-pyrazols untersucht. Läßt man auf das Ausgangsmaterial Chlorameisensäuremethylester einwirken, so erhält man den Methylester der 3,5-Methyl-phenyl-1-carbonsäure, der bei 63° schmilzt. Bei längerem Erhitzen unter mäßig vermindertem Druck (200 mm) auf 180°—200° spaltet die Substanz Kohlendioxyd ab und man erhält ein Gemisch der beiden oben beschriebenen Dimethyl-phenyl-pyrazole, entsprechend folgendem Schema:



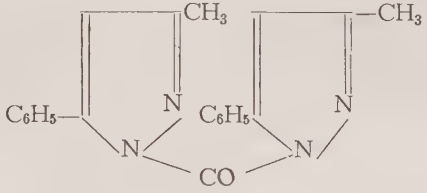
[1]) B. 58, 1360 (1925).

Dieses Ergebnis bot nichts Überraschendes, denn ähnliche Resultate sind bereits mehrfach bei Verbindungen verwandter Zusammensetzung beobachtet worden.

In ganz analoger Weise wurde der Äthylester der N-Carbonsäure dargestellt. Er schmilzt bei 75°. Auch er liefert beim Abspalten von Kohlendioxyd beide isomeren Äthyl-methyl-phenyl-pyrazole.

Die Darstellung der N-Carbonsäure selbst gelang nicht, wie überhaupt die N-Carbonsäuren der Pyrazole und Indazole stets unter CO_2-Abspaltung zerfallen. Versetzt man einen der beiden Ester mit einer konzentrierten Lösung von Natriumäthylat, so fällt nach einiger Zeit das Natriumsalz der N-Carbonsäure als gelatinöser Niederschlag aus, der sich abfiltrieren und mit verdünntem Alkohol waschen läßt. Auf Zusatz von Mineralsäuren entwickelt sich sofort Kohlendioxyd und man erhält das 3,5-Methyl-phenyl-pyrazol; die N-Carbonsäure zerfällt also sofort.

Weiter wurde das Chlorid dieser Säure dargestellt. Läßt man auf das 3,5-Methyl-phenyl-pyrazol in absolut ätherischer Lösung Phosgen einwirken, so erhält man ein Gemisch von 2 Körpern, das sich durch Auskochen mit Benzin trennen läßt. Der in Benzin selbst in der Hitze sehr schwer lösliche Anteil schmilzt bei 136° und stellt einen Dipyrazylharnstoff folgender Konstitution dar:



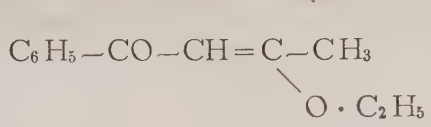
Der in Benzin leicht lösliche Anteil ist das Chlorid der 3,5-Methyl-pyhenyl-l-carbonsäure. Es schmilzt bei 94° und besitzt (vornehmlich, wenn es in Benzin gelöst oder suspendiert ist) einen angenehmen, intensiven, rosenartigen Geruch. Kocht man dieses Chlorid längere Zeit mit absolutem Alkohol, so erhält man den oben beschriebenen N-Carbonsäure-äthylester. Während man sonst die Erfahrung gemacht hat, daß derartige Säurechloride sich mit Wasser leicht zersetzen, läßt sich dieses sogar mit Wasser erwärmen, ohne daß es gleich zerfällt.

Löst man es in Benzol und leitet langsam einen trockenen Strom von Ammoniak ein, so fällt das Amid einer Pyrazol-N-carbonsäure aus, ein weißes Kristallpulver, das bei 156°—157° schmilzt. Dieses Carbonamid ist bereits von Posner[1]) aus Benzoylaceton und Semicarbazidchlorhydrat dargestellt worden. Posner will den Körper als weiße, wollige Masse erhalten haben, die sich aus Wasser umkristallisieren läßt. Der Versuch ist wiederholt worden und wurde nach mancherlei Richtung hin modifiziert. Arbeitete man genau nach der Posnerschen Vorschrift, so erhielt man zwar in überwiegender Menge einen weißen, wolligen Körper, der aber nichts anderes darstellt, als das 3,5-Methyl-phenyl-pyrazol. Daneben entstanden allerdings außer 5% Hydrazodicarbonamid etwa 12% des Pyrazolcarbonsäurecamids, das aber einen schön kristallisierenden Körper darstellt und sich nicht aus Wasser umkristallisieren läßt. Arbeitete man in alkalischer Lösung, so entstand fast ausschließlich das Semicarbazon des Acetophenons vom Schmelzpunkt 195°. Demnach war also bei längerem Stehen in alkalischer Lösung das Benzoylaceton zu Acetophenon und Essigsäure verseift worden. Dasselbe Resultat erhielt man, wenn man in alkalischer Lösung 2 Mole Semicarbazid und 1 Mol Benzoylaceton zusammenbrachte, ein Disemicarbazon vom Benzoylaceton wurde nicht gefaßt, es läßt sich auch nach anderen Methoden nicht darstellen. Ließ man dagegen das Semicarbazid in Eisessig auf das Diketon einwirken, so erhielt man ausschließlich 3,5-Methyl-phenyl-pyrazol. Dieser Versuch sowie der von Posner angestellte zeigen, daß das Carbonamid unter dem Einfluß gewisser Agentien (ähnlich wie die N-Carbonsäure selbst) das Bestreben hat, in das am Stickstoff nicht substituierte Pyrazol überzugehen. Ein isomeres Carbonamid, bei dem also die $-CONH_2$ Gruppe am anderen Stickstoffatom haften würde, konnte nicht erhalten werden. Es sei an dieser Stelle bemerkt, daß es von anderen Pyrazolen z. T. zwei verschiedene strukturisomere N-Carbonsäureamide gibt, so ist es z. B. Auwers und Ottens[2]) gelungen, vom 5(3)-Phenyl-pyrazol zwei N-Carbonamide, die miteinander strukturisomer sind, zu erhalten.

[1]) B. 34, 3984 (1901).
[2]) B. 58, 2060 (1925).

Das 3,5-Methyl-phenyl-1-pyrazol-carbonsäureamid schmilzt, wie gesagt, bei 156°—157°, aber schon einige Grade über seinem Schmelzpunkt, bei schnellem Erhitzen des Apparates bei ungefähr 162° erstarrt die Schmelze wieder im Röhrchen und schmilzt dann bei 300° noch nicht. Höchstwahrscheinlich hat man es hier mit einer Spaltung zu tun, bei der Cyanursäure entsteht.

Das Carbonamid läßt sich am besten darstellen aus dem Äther



und Semicarbazid. Läßt man diese beiden Substanzen in verdünntem Alkohol bei Zimmertemperatur miteinander reagieren, so erhält man ein Kristallgemisch, das sich durch Auskochen mit Methylalkohol trennen läßt und zu etwa 55% aus dem in Methylalkohol unlöslichen Hydrazodicarbonamid (Schmelzpunkt 250°—255°) und zu etwa 45% aus dem Dimethyl-phenyl-pyrazol-carbonsäureamid bestand. Das Auftreten des Hydrazodicarbonamids kann man sich so erklären, daß das Pyrazolcarbonamid in das am Stickstoff nicht substituierte Pyrazol übergegangen ist, worauf die Gruppe $-CONH_2$ mit einem Molekül überschüssigen Semicarbazids zusammengetreten sein könnte. Diese Annahme wurde dadurch bestätigt, daß man, wenn man das oben erwähnte Kristallgemisch abfiltriert hatte, in der alkoholischen Mutterlauge 3,5-Methyl-phenyl-pyrazol fand.

Es gelang nicht, das Semicarbazon des Benzoylaceton-O-äthers zu erhalten, trotzdem der Versuch bei —15° wiederholt wurde.

Um die Konstitution des Carbonamids zu ermitteln, wurde versucht, aus Acetylphenylacetylen und essigsaurem Semicarbazid ein Semicarbazon (und daraus wieder ein Pyrazol-carbonamid) zu bekommen. Beim Einwirken des Semicarbazids auf das Acetylenketon erhielt man aber einen bei 127°—128° schmelzenden Körper, der nach der Analyse das Semicarbazon des Acetylphenylacetylens sein mußte. Nun gelang es nicht, ihn durch die üblichen Methoden zum Ringschluß zu zwingen, um so ein Pyrazol-carbonamid zu erhalten. Etwas ähnliches

hatten Auwers und Ottens[1]) bei der Einwirkung von Semicarbazid auf Phenylpropargylaldehyd bemerkt. Man erhielt dort zwei geometrisch isomere Semicarbazone, die aber weder durch Kochen mit Eisessig noch mit Salzsäure zu veranlassen waren, in einen ringförmigen Körper überzugehen. Vielleicht existieren auch vom Semicarbazon des Acetylphenylacetylens zwei Stereoisomere, sicher ist, daß der bei 127°—128° schmelzende Körper nicht sehr beständig ist, denn zur Zeit der Niederschrift dieser Arbeit fing eine Probe der Substanz, die vor einem halben Jahr bei 128° klar schmolz, bei 127° an, zusammenzufallen und war erst bei 140° klar geschmolzen.

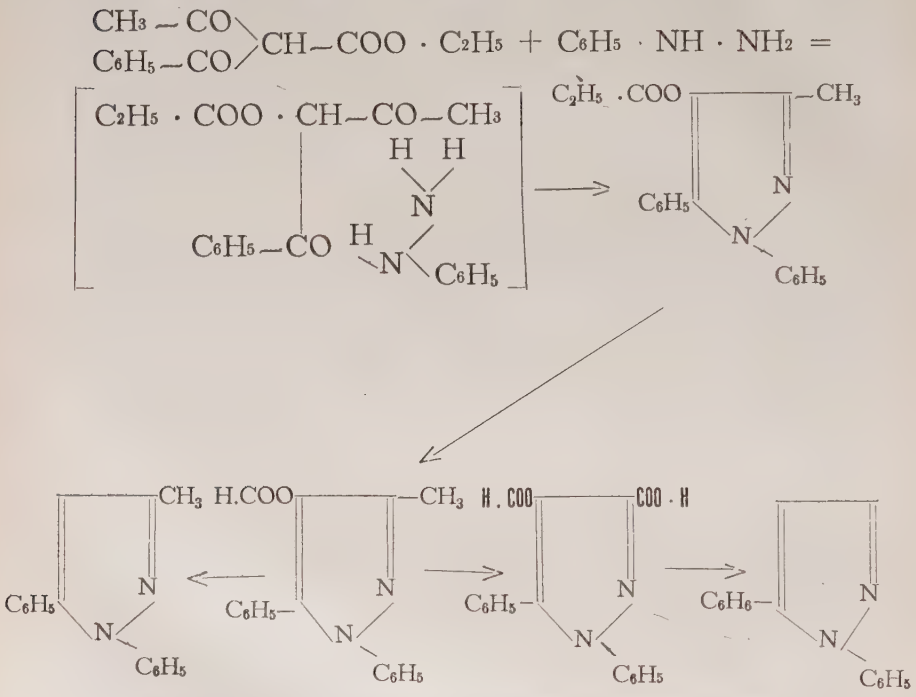
Nach diesen Ergebnissen nahm man an, daß von den theoretisch denkbaren zwei N-Carbonsäurederivaten des 3,5-Methyl-phenyl-pyrazols nur eins existenzfähig ist; ob es sich dabei um Derivate einer 3-Methyl-5-phenyl-1-carbonsäure oder ihrer Isomeren handelt, läßt sich vorläufig nicht entscheiden.

Die beiden N-Phenyl-Derivate des 3,5-Methyl-phenyl-pyrazols waren schon bekannt, doch konnten die Literaturangaben teils vervollständigt, teils berichtigt werden:

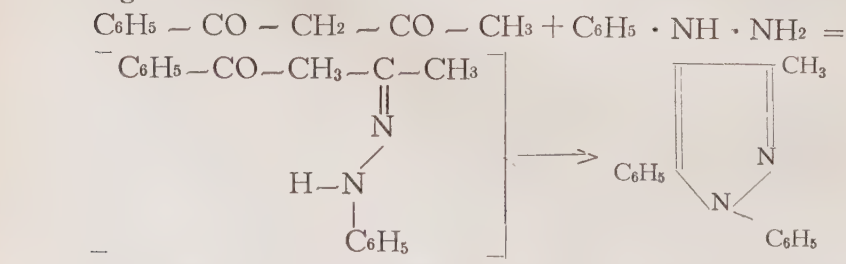
Das 1,5-Diphenyl-3-methyl-pyrazol war von Knorr aus Benzoylacetessigester und Phenylhydrazin und von E. Fischer[2]) aus Benzoylaceton und Phenylhydrazin dargestellt worden. Man hatte es zunächst als 1,3-Diphenyl-5-methyl-pyrazol bezeichnet; diese Angabe ist aber später von Knorr[3]) zurückgezogen und richtiggestellt worden. Den neuen Konstitutionsbeweis hatte Knorr in folgender Weise geführt: Er hatte das Produkt, das aus Benzoylacetessigester und Phenylhydrazin entsteht und den Ester einer Diphenyl-methyl-pyrazol-C-carbonsäure darstellt (vergl. Formeln weiter unten) verseift, weiterhin die CH_3-Gruppe (die unbedingt am Kohlenstoff stehen mußte) zur Carboxylgruppe oxydiert und dann zwei Moleküle Kohlendioxyd aus der so erhaltenen Dicarbonsäure abgespalten. Auf diese Art erhielt er ein Diphenylpyrazol, das identisch war mit einem bereits bekannten, auf fünf verschiedenen Wegen dargestellten, über dessen Konstitution keine Zweifel herrschten, dem 1,5-Diphenylpyrazol

[1]) B. 58, 2060 (1925).
[2]) B. 18, 2131 (1885).
[3]) B. 26, 113 (1893).

vom Schmelzpunkt 55°. Nimmt man aber an dem Reaktionsprodukt aus Benzoylacetessigester und Phenylhydrazin nur Verseifung und Kohlendioxyd-Abspaltung vor, so erhält man das 1,5-Diphenyl-3-methyl-pyrazol. Einige Formeln mögen den Reaktionsmechanismus vor Augen führen:



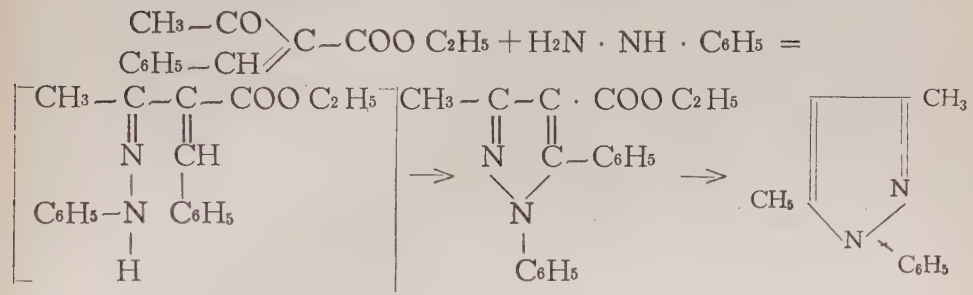
Fischer hatte also das 1,5-Diphenyl-3-methyl-pyrazol auf folgende Weise erhalten:



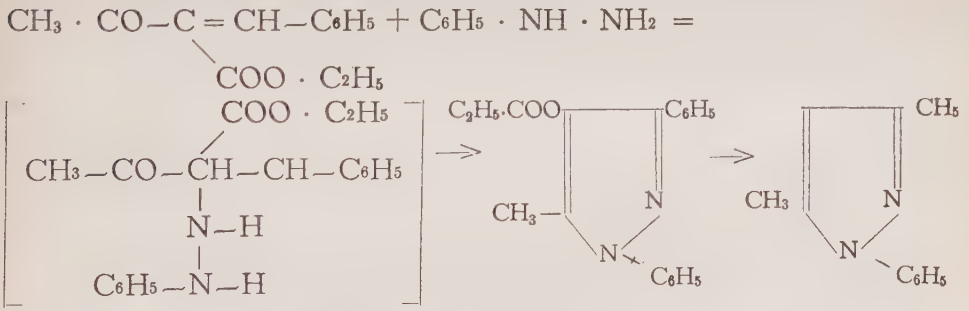
Das 1,3-Diphenyl-5-methyl-pyrazol war ebenfalls schon von Knorr[1]) dargestellt worden und zwar aus Benzalacetessigester

[1]) B. 18, 933 (1885).

und Phenylhydrazin. Er hatte es »Diphenyl-methyl-isopyrazol« genannt und zunächst angenommen, daß die beiden Phenylgruppen sich in 1,5-Stellung befanden, da er sich die Bildung des Körpers nach folgendem Schema dachte:



Da aber der bei dieser Reaktion erhaltene Körper nicht identisch war, sondern isomer mit dem 1,5-Diphenyl-3-methyl-pyrazol, dessen Konstitution später einwandfrei bewiesen wurde[1]), so mußte die Reaktion zwischen Benzalacetessigester und Phenylhydrazin in anderer Weise vor sich gegangen sein, und es blieb nichts anderes übrig, als eine Anlagerung des Hydrazins an die Doppelbindung anzunehmen, so daß also das 1,3-Diphenyl-5-methyl-pyrazol entsteht:

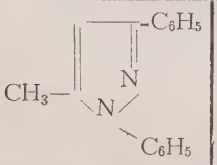
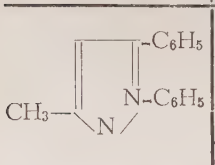


All diese Versuche sind teils von mir, teils von Herrn Dr. Mauß im hiesigen Institut nachgearbeitet worden, wodurch außer wichtigen Ergänzungen die Aufklärung einiger Irrtümer der früheren Bearbeiter zu Tage gefördert wurden. Über die Einzelheiten dieser Untersuchungen wird von anderer Seite berichtet werden, an dieser Stelle sei nur bemerkt, daß Herr Dr. Mauß fand, daß die Reaktion von Benzalaceton auf Phenyl-

[1]) B. 26, 113, (1893).

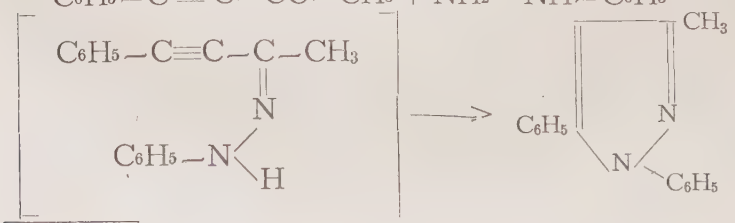
hydrazin, nach welcher ich, entsprechend der Vorschrift von Knorr[2]), versucht hatte, das 1,3-Diphenyl-5-methyl-pyrazol darzustellen, tatsächlich das 1,5-Diphenyl-3-methyl-pyrazol liefert.

Auch die in der Literatur angegebenen physikalischen Daten der beiden Diphenyl-methyl-pyrazole mußten korrigiert werden. Knorr gab für das 1,5-Diphenyl-3-methyl-pyrazol den Schmelzpunkt 63° an und für das Isomere den Schmelzpunkt 47°. Der Schmelzpunkt 63° wurde auch jetzt gefunden, nur zeigte derselbe Körper, auf andere Art dargestellt, den Schmelzpunkt 72°. Darüber soll weiter unten noch einiges gesagt werden. Der Schmelzpunkt 47° für das Isomere ist falsch. Herr Wenger hat im hiesigen Institut größere Mengen des 1,3-Diphenyl-5-methyl-pyrazols dargestellt und gereinigt. Es ist ein in gut ausgebildeten, derben farblosen Kristallen kristallisierender Körper, der bei 77° schmilzt. In folgender Tabelle sind die physikalischen Konstanten der beiden Diphenyl-methyl-pyrazole zusammengestellt:

Formel	Siedep.	F. P.	F. P. d. Pikr.	Temp.	Dichte	$E\,\Sigma_\alpha$	$E\,\Sigma_D$	$\frac{E}{(\Sigma_\beta - \Sigma_\alpha)}$
	—	77°	108°	99°	1,0650	1,50	1,60	49%
	—	63° (72°)	125°–126	101,2°	1,0436	1,30	1,37	37%

Läßt man auf das Acetyl-phenyl-acetylen Phenylhydrazin einwirken, so erhält man nur das 1,5-Diphenyl-3-methyl-pyrazol gemäß folgender Gleichung:

$$C_6H_5-C\equiv C-CO-CH_3 + NH_2\cdot NH-C_6H_5 =$$



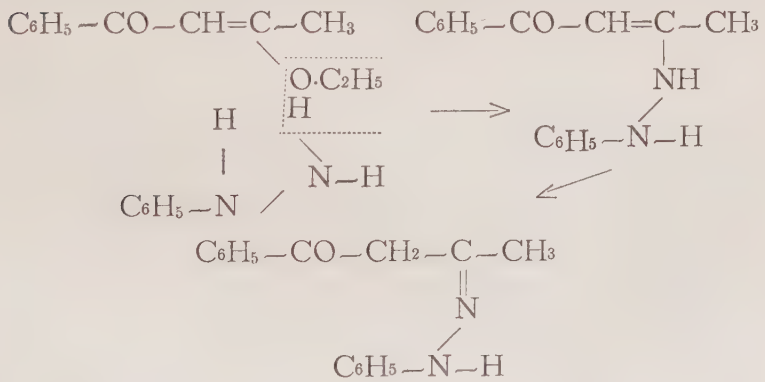
[1]) B. 20, 1098 (1887).

Anlagerung des Hydrazins an die dreifache Bindung, wie sie bei der Einwirkung von Methylhydrazin stattfand, kommt also hier nicht in Frage.

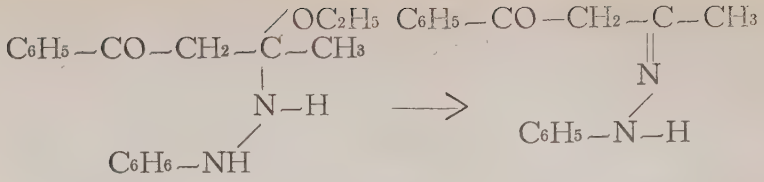
Es mag nicht unerwähnt bleiben, daß auch versucht worden ist, aus dem 3-Methyl-5-phenyl-isoxazol durch Erhitzen mit Anilin das 1,5-Diphenyl-3-methyl-pyrazol zu erhalten, doch gelang dies ebenso wenig, wie der Versuch der Darstellung der beiden Dimethyl-phenyl-pyrayole auf demselben Wege.

Als man Phenylhydrazin auf den bereits mehrfach erwähnten O-Äthyläther des Benzoylacetons in ätherischer Lösung einwirken ließ, erhielt man ein interessantes Produkt. Aus der absolut ätherischen Lösung der beiden im äquimolekularen Verhältnis vermischten Stoffe schieden sich nach etwa zweistündigem Stehen bei Zimmertemperatur weiße, faserige Kristalle aus. Sie wurden aus Methylalkohol umkristallisiert und schmolzen bei 153°. Die Analyse stimmt auf ein Phenylhydrazon vom Benzoylaceton, und tatsächlich wurde derselbe Körper aus freiem Benzoylaceton und Phenylhydrazin in ätherischer Lösung erhalten.

Entweder kann man annehmen, daß zunächst der O-Äther durch das basische Phenylhydrazin verseift wird und dann eine Verschiebung der Doppelbindungen eintritt:



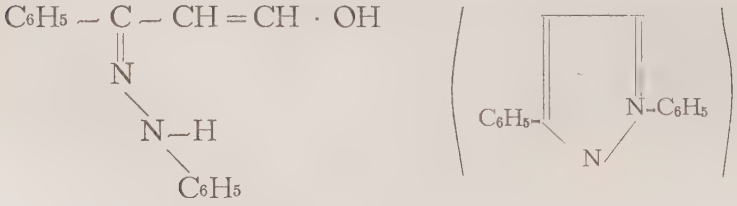
Oder, was wohl wahrscheinlicher ist, es lagert sich primär das Phenylhydrazin an die Äthylendoppelbindung an, worauf dann Alkohol austritt:



Keinenfalls greift das Phenylhydrazin am Carbonyl an, denn dann müßte bei der Überführung des Hydrazons in ein Pyrazol (s. unten) ein 1,3-Diphenyl-Derivat entstehen, während man in Wirklichkeit das 1,5-Diphenyl-3-methyl-pyrazol erhält.

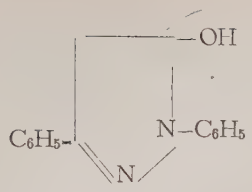
Ein Phenylhydrazon des Benzoylacetons ist schon früher dargestellt worden, nämlich von E. Fischer[1]), der den Körper jedoch nicht in reinem Zustand gewann und von Claisen (Privatmitteilung). Dieser Forscher gibt als Schmelzpunkt 148° an.

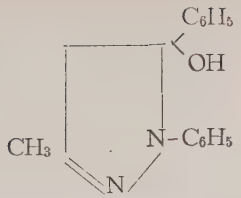
Ob in der Verbindung ein echtes Phenylhydrazon vorliegt, ist allerdings fraglich. Es liegt hier vielleicht ein ähnlicher Fall vor, wie bei der Kondensation von Oxymethylenacetophenon und Phenylhydrazin. Auwers und Schmidt[2]) hatten damals einen Körper erhalten, der bei 162° schmolz und die Zusammensetzung eines Phenylhydrazons vom Oxymethylenacetophenon besaß:



Der Körper ging sehr leicht unter Wasserabspaltung in das 1,3-Diphenyl-pyrazol über. Ganz analog verhält sich der Körper aus Benzoylaceton und Phenylhydrazin. Beim Erwärmen, sowie bei Gegenwart von geringen Verunreinigungen, insbesondere aber unter dem Einfluß von Spuren von Säuren wandelt er sich augenblicklich in das 1,5-Diphenyl-3-methyl-pyrazol um. Auwers und Schmidt haben dem Produkt aus Oxymethylenacetophenon und Phenylhydrazin aus verschiedenen zwar nicht unbedingt zwingenden, aber doch plausiblen Gründen die folgende Struktur I zugeschrieben:

1) B. 28, 1149, Anm. (1895).
2) B. 58, 530, (1925).

I. 

II. 

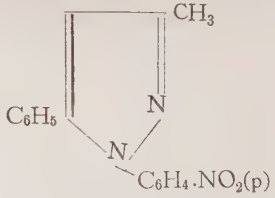
Analog wäre auch für die hier vorliegende Verbindung aus Benzoylaceton und Phenylhydrazin die Formel II möglich.

Der Körper sollte auf diese Konstitutionsmöglichkeit hin untersucht werden, doch ließ sich dies wegen seiner geringen Stabilität nicht durchführen. In saurer Lösung durfte von vornherein nicht gearbeitet werden, da er dann sofort in das Pyrazol überging. Von den in dieser Richtung unternommenen Versuchen seien nur zwei erwähnt: Einmal wurde der Körper mit Hydroxylamin behandelt. Hätte man es mit einem Phenylhydrazon zu tun, so hätte man Ersatz der zweiten Carbonylgruppe des Benzoylacetons durch die Gruppe C=N—OH erwarten dürfen. Hätte aber ein cyklisches Gebilde vorgelegen, so war für das Hydroxylamin keine Möglichkeit vorhanden, in das Molekül einzutreten. Man erhielt beim Versuch zwar 1,5-Diphenyl-3-methyl-pyrazol und das Hydroxylamin unverändert zurück, aber dieses Ergebnis kann nicht als beweiskräftig angesehen werden. Denn, wenn ein Hydrazon vorgelegen hätte, konnte ja der Ringschluß auch schon erfolgt sein, ehe das Hydroxylamin auf die noch intakte Carbonylgruppe einwirken konnte, wenn dazu überhaupt Neigung vorhanden gewesen wäre. (Denn daß die dem Phenyl benachbarte CO-Gruppe sich, nachdem die andere reagiert hat, Hydrazinen gegenüber anders als letztere verhält, soll unten noch eingehender gezeigt werden).

Zweitens bemühte man sich, ein Benzoylderivat des Körpers vom Schmelzpunkt 153° darzustellen, um aus dessen Beständigkeit, seiner Spaltungsweise und den Spaltprodukten evtl. Rückschlüsse auf die Konstitution des Grundkörpers ziehen zu können. Bei der Einwirkung von Benzoylchlorid in Pyridin erhielt man eine bei 71°—73° schmelzende gut kristallisierende Substanz. Man vermutete in ihr ein Benzoylderivat, erhielt aber bei der Analyse widersprechende Werte. Bei näherer Untersuchung zeigte sich, daß man das 1,5-Diphenyl-3-methyl-pyrazol

vor sich hatte, dessen Auftreten bei dieser Reaktion durchaus kein Befremden verursachte, aber dessen Schmelzpunkt sonderbar erschien. Die Substanz war nicht nur anläßlich dieser Arbeit, sondern auch früher (von Knorr, Fischer und Praktikanten des hiesigen Instituts) mehrere Male in dem für Analysen und optische Untersuchungen erforderlichen Reinheitsgrad gewonnen worden und hatte immer den Schmelzpunkt 63° gezeigt. Als man anläßlich dieser Beobachtung die Schmelzpunkte des neuen Präparates (F. P. 71°—73°) und früher dargestellten (F. P. 63°) miteinander verglich, fand man sie zunächst in der angegebenen Weise verschieden, bald aber nahm auch das alte Präparat den hohen Schmelzpunkt an, wahrscheinlich infolge einer Keimwirkung, wie man sie mehrfach, namentlich bei Indazolderivaten, beobachtet hat. Allerdings liegen die Fälle nicht ganz gleich. Bei den Abkömmlingen des Indazols handelt es sich nach den Ergebnissen der neuesten Forschungen bei diesen Schmelzpunktänderungen um den Übergang eines N_2-Derivates in das entsprechende N_1-Isomere. Dies ist im vorliegenden Fall ausgeschlossen. Man muß sich daher vorläufig damit begnügen, in der Erscheinung einen Dimorphismus zu vermuten, jedenfalls soll sie noch näher untersucht werden.

Bei der Einwirkung von p-Nitrophenyl-hydrazin auf Benzoyl-aceton erhielt man kein Hydrazon, sondern, obwohl p-Nitrophenyl-hydrazone weniger zu Ringschlüssen neigen, als einfache Phenyl-hydrazone[1]), direkt das entsprechende Pyrazol, dem man nach Analogie zu oben Gesagtem die folgende Formel zuschrieb:



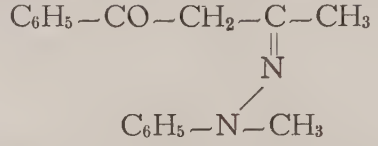
Es ist ein schön kristallisierter Körper vom Schmelzpunkt 102°. Läge in ihm ein Hydrazon vor, so müßte er sich in alkoholischer Natronlauge mit roter oder violetter Farbe lösen. Das Ausbleiben dieser Farberscheinung und ebenso die Analyse bewiesen, daß der Körper ein Pyrazol ist.

[1]) vergl. Auwers und Kreuder B. 58. 1974 (1925).

Damit waren die hier zu erörternden Untersuchungen am 3,5-Methyl-phenyl-pyrazol beendet. Sie reihen sich widerspruchslos in eine größere Reihe von Arbeiten ein, die im hiesigen Institut zur Aufklärung der Isomerieverhältnisse bei Pyrazolen teils bereits ausgeführt, teils noch im Gange sind. Zu letzterer Frage liefert die vorliegende Arbeit einige neue Beiträge. Sie hat zunächst noch einmal deutlich gezeigt, daß eine Substitutionsmöglichkeit von Wasserstoff durch ein und dasselbe Radikal im allgemeinen an beiden Stickstoffatomen besteht. Weshalb allerdings bestimmte N-Derivate (wie die Abkömmlinge der N-Carbonsäure) nur in einer Form auftreten, läßt sich heute noch nicht mit Sicherheit erklären.

Während, wie die vorstehende Arbeit zeigt, bei der synthetischen Darstellung der Dimethyl-phenyl-pyrazole aus Benzoylacetон, dessen O-Äther oder Acetyl-phenyl-acetylen mit Methylhydrazin stets beide Isomere nebeneinander erhalten wurden, entsteht bei der Behandlung der drei Ketone mit Phenylhydrazin jedesmal nur ein Diphenyl-methyl-pyrazol. Das erscheint zunächst auffällig, denn bei ähnlichen Reaktionen, z. B. bei der Einwirkung von Phenylhydrazin auf Oxymethylenacetophenon kann man nebeneinander beide isomeren Diphenyl-pyrazole erhalten. Beim Benzoylaceton reagiert mit dem Phenylhydrazin nur die dem Methyl benachbarte Ketogruppe. Diese muß sich also anders verhalten als die neben dem Phenylrest stehende. Zur Prüfung dieser Verhältnisse sind noch einige Versuche angestellt worden. Veranlassung dazu gab folgende Beobachtung: Es sollte bei Gelegenheit der Versuche mit dem Claisenschen O-Äther vom Benzoylaceton das Methyl-phenyl-hydrazon dieses Äthers dargestellt werden. Nach tagelangem Stehen in ätherischer Lösung hatten jedoch beide Ausgangsmaterialien (O-Äther und freies asymmetrisches Methyl-phenyl-hydrazin) noch nicht miteinander reagiert. Nach gelindem Erwärmen und nochmaligem tagelangen Stehen war das Gemisch endlich zu einem Körper erstarrt, der die Zusammensetzung eines Methyl-phenyl-hydrazons vom Benzoylaceton besaß und bei 79° schmolz. Derselbe Körper wurde auch bei einem Parallelversuch aus freiem Benzoylaceton und dem Hydrazinerhalten. Da man annahm, daß das asymmetrische Hydrazin ähnlich wie Phenylhydrazin

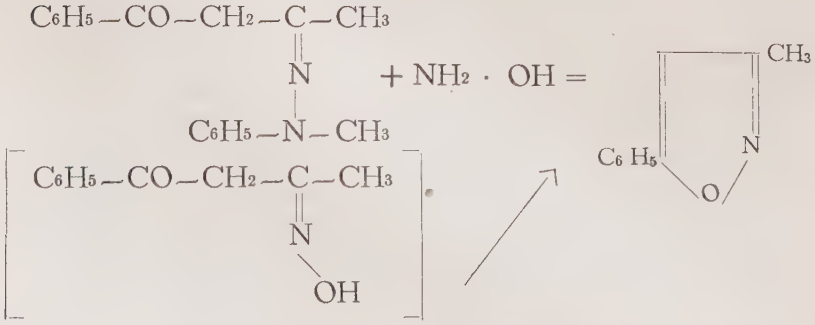
(in der ersten Phase) mit Benzoyl-aceton reagieren würde, so schrieb man dem Hydrazon folgende Formel zu:



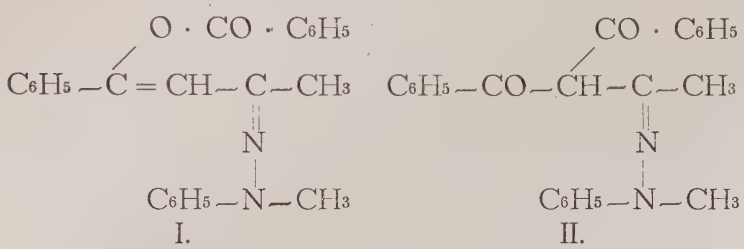
In ihm hatte man ein Hydrazinderivat des Benzoylacetons vor sich, bei dem an der zweiten, noch intakten Carbonylgruppe ungestört Untersuchungen über deren Reaktionsfähigkeit vorgenommen werden konnten, da keine Möglichkeit zur Bildung eines Pyrazols gegeben war.

Nach später angewandten, praktischeren Darstellungsweisen dieses Hydrazons erhielt man stets einen bei 107 ° schmelzenden Körper, der vielleicht mit dem obigen stereo-isomer ist.

Dieses Hydrazon zeigte keine Eisenchloridreaktion und konnte mit Natronlauge nicht gespalten werden, während das freie Benzoylaceton leicht von Alkali verseift wird. Bei Einwirkung von überschüssigem, asymmetrischem Methyl-phenyl-Hydrazin erhielt man kein Di-methyl-phenyl-hydrazon, p-Nitro-phenyl-hydrazin verdrängte den Rest des asymmetrischen Methyl-phenyl-hydrazins und trat an seine Stelle, worauf sich sofort das 3-Methyl-5-phenyl-1-p-nitrophenyl-pyrazol bildete. Ähnlich verlief der Versuch, ein Oxim des Hydrazons darzustellen. Wieder wurde der Hydrazinrest verdrängt und das Hydroxylamin nahm seine Stelle ein; darauf bildete sich sofort ein Ring und man erhielt das 3-Methyl-5-phenyl-isoxazol vom Schmelzpunkt 66 °:



Versetzte man das Methyl-phenyl-hydrazon in Pyridin mit Benzoylchlorid, so erhielt man einen gut kristallisierten Körper, der bei 186° schmolz und die Zusammensetzung eines Benzoylderivats des Ausgangskörpers besaß. Welche von den beiden folgenden Formeln für ihn in Frage kommt, ist noch nicht entschieden worden:



I. II.

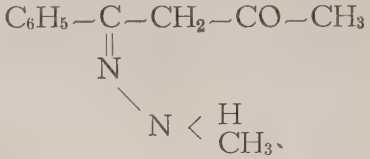
Dieses Derivat läßt sich auffallend schwer verseifen, erst bei längerem Erhitzen in alkoholischer Natronlauge wird es gespalten und man erhält das Methyl-phenyl-hydrazon zurück. Diese Tatsache spricht zu Gunsten der zweiten Formel, doch sollte ein solcher Körper erheblich enolisiert, also alkalilöslich sein, was nicht der Fall ist.

Nunmehr sollte auch das Acetyl-aceton auf die Reaktionsfähigkeit seiner beiden Carbonylgruppen untersucht werden. Auch hier erhält man bei Einwirkung von asymmetrischem Methyl-phenyl-hydrazin nur ein Monohydrazon. Dieses ist ein prächtig kristallisierter Körper, der bei 98° schmilzt. Die Einführung eines zweiten Restes von asymmetrischem Methyl-phenyl-hydrazin gelingt nicht. Während aber das Acetylaceton noch imstande ist, mit Hydroxylamin ein Bi-Derivat, ein Acetyl-aceton-dioxim zu bilden [1]), scheint das Benzoylaceton sehr wenig Neigung zu verspüren, mit der neben der Phenylgruppe befindlichen Ketogruppe Enol- und Ketoreaktionen zu betätigen, sobald die andere Carbonylgruppe mit Hydrazinen oder dergl. Verbindungen eingegangen ist, die einen Ringschluß nicht zulassen.

Daß diese reaktionsträge CO-Gruppe überhaupt keine Ketoreaktion zeigt, läßt sich nicht behaupten, denn bei der Einwirkung von Methyl-hydrazin auf Benzoylaceton erhielt man bekanntlich neben dem 1,3-Dimethyl-5-phenyl-pyrazol auch das

1) Combes, A. ch. (6) 12, 215 (1887).

1,5-Dimethyl-3-phenyl-pyrazol, dessen Bildung die Entstehung eines Hydrazons folgender Konstitution voraussetzt:



Es ist dies der einzige von den hier in Betracht kommenden Fällen, in dem ein Hydrazin mit der neben der Phenylgruppe befindlichen Carbonylgruppe reagiert.

Man hat also bei der Reaktionsfähigkeit dieser einen Carbonylgruppe im Benzoylaceton ein typisches Beispiel für die sogen. »sterische Hinderung«. Die CO-Gruppe, neben dem Methyl steht ziemlich »ungedeckt« den Agentien gegenüber, die mit ihr reagieren können, während die andere Ketogruppe durch den großen Phenylrest so »verdeckt« ist, daß Hydrazine und dergl. nur schwer an sie herantreten können.

Diese Beobachtungen, die lediglich einen Beitrag zu einer längst klar erkannten Anschauung darstellen sollen, sind immerhin von einer gewissen Bedeutung für die Verhältnisse bei der synthetischen Darstellung von Pyrazolen, Indazolen und ähnlichen Verbindungen.

II. Experimenteller Teil.

A. Darstellung des Ausgangsmaterials.[1])

Benzoylaceton und Hydrazinhydrat wurden in äquimolekularem Verhältnis zusammengemischt. Sofort trat unter gleichzeitiger Verflüssigung des Ganzen eine stürmische Reaktion ein. Bald erstarrte das Gemisch und wurde nun in Äther aufgenommen und mit Natriumsulfat getrocknet. Bei der darauf folgenden Destillation (im Sichelkolben) ging das Pyrazol bei 191°—193° unter 14 mm Druck über. Das Destillat wurde aus Benzin vom Sp. 80°—90° umkristallisiert. Schöne, wasserklare, geruchlose, kleine, längliche Prismen vom Schmelzpunkt 126°—127°, leichtlöslich in Alkohol und Äther, schwerer in Benzin, etwas löslich in heißem Wasser, aus dem es beim Abkühlen in schwammiger Form herauskommt.

Sein Pikrat fällt aus konzentrierter ätherischer Lösung und läßt sich aus Methylalkohol umkristallisieren. Kurze, derbe dunkelgelbe Prismen vom Schmelzpunkt 159°.

B. Darstellung des 3,5-Methyl-phenyl-4-chlor-pyrazols.

Zu 1 g Ausgangsmaterial in gut gekühlter ätherischer Lösung tropfte man eine ebenso kalte konzentrierte ätherische Lösung von 1,1 g (1¼ Mol) Sulfurylchlorid. Sofort schied sich das Chlorid des chlorierten Pyrazols als weißes Kristallpulver vom Schmelzpunkt 196° aus. Es wurde nicht weiter gereinigt, sondern mit der berechneten Menge Natronlauge zersetzt, und das zurückgebliebene Pyrazol abgenutscht. Nach dreimaligem Umkristallisieren aus Benzin vom Sp. 80°—90° war es rein. Leichtlöslich in Alkohol und Äther. F. P. 109°. Ausbeute: 1 g.

0,1420 g Sbst.: 0,1058 g Ag Cl.

$C_{10}H_9N_2Cl$. Ber. 18,4 % Cl. Gef. 18,4 % Cl.

C. Darstellung des 3,5-Methyl-phenyl-1-benzoyl-pyrazols.

1 g Ausgangsmaterial wurde mit 1 g Benzoylchlorid (1 Mol)

[1]) A. 279, 248 (1894).

5 Stunden lang im Ölbad auf 180° erhitzt. Dann war der Kolbeninhalt fest geworden. Er wurde auf Ton gepreßt und aus Äthylalkohol umkristallisiert. Wasserhelle, derbe, wohlausgebildete Kristalle vom F. P. 84°, leichtlöslich in Äther und Aceton, schwerer in Alkohol und Benzin.

0,1029 g Sbst.: 10,0 ccm N (18°, 745 mm).

$C_{17}H_{14}N_2O$. Ber. N 10,7, Gef. 10,9.

D. Darstellung der beiden isomeren 3,5-Methyl-phenyl-1-methyl-pyrazole.

5 g Ausgangsmaterial wurden mit 5 g Jodmethyl (1 1/10 Mol) 7 Stunden lang im Rohr auf 100° erhitzt; dann spülte man den Bombeninhalt mit warmem Wasser heraus und versetzte mit 30 ccm Natronlauge vom Platz. Das abgeschiedene Öl wurde in Äther aufgenommen und nach dem Trocknen und Abdunsten des Äthers einmal vollkommen überdestilliert. Zur Entfernung unveränderten Ausgangsmaterials kochte man jetzt das Destillat, 5 g eines hellen Öls, mit der gleichen Menge Essigsäureanhydrid (das Ausgangsmaterial, eine sekundäre Base, wird dabei in ein Acetylderivat übergeführt, während die Methylierungsprodukte unverändert bleiben). Dann destillierte man im Vakuum (14 mm) alles ab, was unter 100° siedete. Der Rückstand wurde in Äther aufgenommen und mit eiskalter, verdünnter Salzsäure dreimal durchgeschüttelt. Aus der Salzsäure wurde das Basengemisch mit Natronlauge in Freiheit gesetzt, in Äther aufgenommen, getrocknet und destilliert. Das Destillat ging unter 18 mm Druck zwischen 150° und 170° über. Man erhielt 4 1/2 g eines wasserklaren Öles. Dies wurde in 100 g Äther gelöst und in eine Lösung von 6 g Pikrinsäure in 400 g Äther gegossen. Sofort schied sich das Pikrat des 1,5-Dimethyl-3-phenyl-pyrazols ab, das sich aus Methylalkohol umkristallisieren ließ. Kurze, kleine, gelbe Blättchen vom F. P. 184°. Aus diesem Pikrat wurde mit 2%iger Natronlauge das 1,5-Dimethyl-3-phenyl-pyrazol regeneriert. Ausbeute: 3 g.

Kleine, dünne, längliche, wasserklare Prismen, löslich in allen organischen Lösungsmitteln, einigermaßen schwerlöslich in kaltem Petroläther. Sp. 162° bei 12 mm Druck. F. P. 36°.

0,1528 g Sbst.: 21,9 ccm N (15°, 747 mm).

$C_{11}H_{12}N_2$. Ber. N 16,3, Gef. 16,4.

Nachdem das eben beschriebene Pikrat abgenutscht war, dunstete man die gelbe ätherische Lösung um etwa 1/3 ihres Volumens ein. Das dabei ausgeschiedene Pikrat (ungefähr 1/10 g) wurde abgesogen und war noch unrein. Dunstete man aber die Mutterlauge weiter ein, so erhielt man das Pikrat des 1,3-Dimethyl-4-phenyl-pyrazols, das in typischen langen, filzartig verwachsenen, gelben Nadeln ausfällt, die ebenfalls aus Methylalkohol umkristallisiert werden können, aber in allen Lösungsmitteln wesentlich leichter löslich sind als das isomere Pikrat, und bei 128° schmelzen. Aus diesem Pikrat erhielt man 1 g des 1,3-Dimethyl-5-phenyl-pyrazols. Sp. 146° bei 12 mm Druck. F. P. 22°.

0,2019 g Sbst.: 29 ccm N (15°, 750 mm).

$C_{11}H_{12}N_2$. Ber. N 16,3, Gef. 16,4.

Führte man obige Methylierung mit Jodmethyl in Natrium-Alkoholat unter Quecksilberverschluß aus, so erhielt man die beiden Isomeren in demselben Verhältnis, jedoch war die Gesamtausbeute wesentlich geringer als beim Arbeiten in der Bombe.

E. Quartäres Salz.

Erhitzt man das eine oder das andere dieser beiden Dimethyl-phenyl-pyrazole mit 1 1/10 Mol Jodmethyl 8 Stunden auf 100° im Rohr, so erhält man ein bei 187° schmelzendes Jodmethylat.[1]) Farblose Blättchen, die sich aus Alkohol oder Chloroform umkristallisieren lassen. (Spaltung siehe unter H.).

F. Darstellung der beiden isomeren 3,5-Methyl-phenyl-1-äthyl-pyrazole.

Die Darstellung dieser beiden Basen aus dem Ausgangsmaterial und Bromäthyl (2 Mol) verläuft genau wie unter D geschildert. Gesamtausbeute 92%. Das 1-Äthyl-3-methyl-5-phenyl-pyrazol ist ein blumenartig riechendes Öl, das unter 14 mm Druck bei 145° siedet.

0,1147 g Sbst.: 16,0 ccm N (24°, 747 mm).

$C_{12}H_{14}N_2$. Ber. N 15,0, Gef. 15,2.

Das Pikrat des Körpers ist in Äther und Alkohol leicht löslich, aus Methylalkohol läßt es sich umkristallisieren. F. P. 115°—116°. Sternartig verwachsene, kurze gelbe Nadeln.

[1]) A. 279, 249 (1894).

Das 1-Äthyl-5-methyl-3-phenyl-pyrazol ist ebenfalls ein blumenartig riechendes Öl. Es siedet unter 14 mm Druck bei 170°.

0,3306 g Sbst.: 44,4 ccm N (22°, 747 mm).

$C_{12}H_{14}N_2$. Ber. N 15,0, Gef. 14,8.

Sein Pikrat ist in allen organischen Lösungsmitteln schwer löslich. Aus viel Äthylalkohol läßt es sich umkristallisieren und bildet baumartig verwachsene, flache, gelbe Prismen vom F.P. 196°.

G. Darstellung des 1-Äthyl-2-methyl-3-phenyl-5-methyl-pyrazolium-jodids.

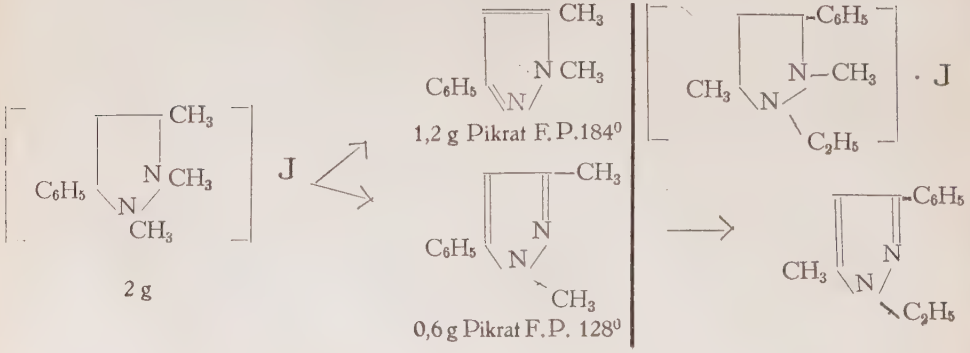
2 g 1-Äthyl-3-phenyl-5-methyl-pyrazol wurden mit 2 g Jodmethyl 8 Stunden lang in der Bombe auf 100° erhitzt. Das entstandene quartäre Salz wurde mit absolutem Alkohol aus dem Rohr geholt und mit Äther ausgespritzt. Kleine, flache Prismen, die in Äther ziemlich schwer, in allen übrigen organischen Lösungsmitteln verhältnismäßig leicht löslich sind. F. P. 120°—121°.

0,1099 g Sbst.: 0,0780 g Ag J.

$C_{13}H_{17}N_2J$. Ber. 38,7% J, Gef. 38,5% J.

H. Spaltung der quartären Salze (E,G).

Die Ermittelung der Spaltprodukte der beiden quartären Salze wurde in der üblichen Weise vorgenommen, d. h. sie wurden im Destillationskölbchen im Vakuum über den Schmelzpunkt erhitzt. Die aus der Schmelze bei Erhöhung der Temperatur abdestillierenden Pyrazole resp. Pyrazolgemische wurden in einer Vorlage aufgefangen, in Äther gelöst und mit der berechneten Menge Pikrinsäure versetzt. Die so erhaltenen Pikrate wurden in der oben angegebenen Weise gereinigt, getrennt und gewogen. Spaltergebnisse:



J. Darstellung der beiden isomeren 3,5-Methyl-phenyl-1-phenyl-pyrazole.

Diese beiden Basen wurden, wie schon im allgemeinen Teil dargelegt, nach Literaturangaben dargestellt.

Das 1,3-Diphenyl-5-methyl-pyrazol ist ein in derben, farblosen Prismen kristallisierender Körper vom Schmelzpunkt 79°. Er wurde aus Benzalacetessigester und Phenylhydrazin gewonnen.[1])

Sein Pikrat läßt sich aus recht konzentrierter ätherischer Lösung gewinnen und aus Methylalkohol umkristallisieren. Flache, gelbe Platten, die bei 108° schmelzen.

Das 1,5-Diphenyl-3-methyl-pyrazol ist aus Benzoylaceton und Phenylhydrazin[2]) dargestellt worden und ist ein in kleinen, derben Prismen vom Schmelzpunkt 63° oder in farblosen, derben, achtseitigen Tafeln vom Schmelzpunkt 73° kristallisierender Körper.

Sein Pikrat fällt ebenfalls aus konzentrierter ätherischer Lösung und läßt sich aus Methylalkohol umkristallisieren. Gelbe, derbe, gut ausgebildete Kristalle, die bei 125°—126° schmelzen.

K. Darstellung des Phenylhydrazons (?) vom Benzoylaceton.

2 g Benzoylaceton wurden in absolutem Äther gelöst und bei Zimmertemperatur zu einer konzentrierten ätherischen Lösung von 1,1 g Phenylhydrazin gegossen. Nach 2—3 Stunden hatten sich lange, faserige, weiße Kristalle in großer Menge abgeschieden, die abfiltriert, mit Äther gewaschen und aus absolutem (säurefreiem!) Methylalkohol umkristallisiert wurden. Ausbeute: 1,3 g; aus der Mutterlauge wurde dieselbe Quantität noch einmal gewonnen. F. P. 153°. Verhältnismäßig leicht löslich in Äther, schwerer in Alkohol und Methylalkohol. In der Wärme oder beim Kochen mit nicht säurefreien Lösungsmitteln entsteht das 1,5-Diphenyl-3-methyl-pyrazol.

0,1142 g Sbst.: 11,5 ccm N (18°, 744 mm).

$C_{16}H_{16}N_2O$. Ber. N 11,1, Gef. 11,2.

Versuch, den Körper K zu benzoylieren.

1 g dieses Körpers löste man in 5 g Pyridin und gab dazu in der Eiskälte 0,6 g frisch destilliertes Benzoylchlorid. Das

[1]) vergl. Knorr B. 18, 733 (1885).
[2]) B. 18, 2131 (1885).

Reaktionsgemisch erstarrte und wurde nach 1/4stündigem Stehen in eiskalte 2%ige Schwefelsäure gegossen. Es schied sich am Boden ein helles Öl ab, das bald erstarrte und aus Benzin vom Sp. 50°—60° umkristallisiert wurde. Es war das 1,5-Diphenyl-3-methyl-pyrazol, schmolz aber bei 71°—73° (vergl. J).

L. Darstellungdes5-Phenyl-3-methyl-1-p-nitrophenyl-pyrazols.

1 g Benzoylaceton wurde in 10 g Alkohol gelöst und mit einer klaren, warmen Lösung von 1 g salzsaurem p-Nitrophenyl-hydrazin in 10 g Wasser vermischt (falls eine Trübung auftrat, gab man tropfenweise etwas Alkohol hinzu). Nach zweistündigem Kochen auf dem Wasserbade überließ man das Ganze sich selbst. Beim Erkalten schied sich das Pyrazol in Nadeln ab, die nach 2—3maligen Umkristallisieren aus Methylalkohol fast farblos (ganz schwach hellbraun) waren und bei 102° schmolzen. In alkoholischer Natronlauge löst sich der Körper nicht. Ausbeute: 1 1/2 g.

0,0745 g Sbst.: 10,2 ccm N (20°, 747 mm).
$C_{17}H_{13}N_3O_2$. Ber. N 15,0%, Gef. 15,1.

M. Darstellung des Methyl- und Äthyl-Esters der 3,5-Methyl-phenyl-pyrazol-1-carbonsäure.

2 g 3,5-Methyl-phenyl-pyrazol wurden mit 2,5 g Chlorameisensäuremethylester 10 Stunden lang auf dem Wasserbade erwärmt, bis der Kolbeninhalt vollkommen flüssig geworden war. Beim Erkalten erstarrte er zu einer Kristallmasse, die aus Benzin vom Sp. 60°—70° oder aus Äthylalkohol umkristallisiert wurde. Kleine, wasserhelle, längliche Prismen, die bei 63° schmelzen, ziemlich gut löslich sind in Äther, schwerer in Alkohol und Benzin.

0,1823 g Sbst.: 20,8 ccm N (20°, 745 mm).
$C_{12}H_{12}N_2O_2$. Ber. N 12,9, Gef. 12,7.

Der Äthylester wurde entsprechend dargestellt. Farblose, derbe Rhomboeder, die aus Benzin vom Sp. 90°—100° umkristallisiert wurden und bei 75° schmolzen.

0,1664 g Sbst.: 18,5 ccm N (21°, 742 mm).
$C_{13}H_{14}N_2O_2$. Ber. N 12,2, Gef. 12,3.

N. Spaltung der Ester (M).

2 g des Methylesters wurden unter einem Druck von 200 mm 1½ Stunden lang einer Ölbadtemperatur von 180°—200° ausgesetzt. Zur Feststellung der Beendigung etwaiger CO_2-Abspaltung wurde Barytwasser vorgelegt. Nach 2 Stunden destillierte man den Kolbeninhalt ab, löste das Destillat in Äther und setzte die berechnete Menge ätherischer Pikrinsäure hinzu. Man erhielt 1,5 g Pikrat des 1,5-Dimethyl-3-phenyl-pyrazols (F. P. 184°) und 0,3 g Pikrat vom 1,3-Dimethyl-5-phenyl-pyrazol (F. P. 128°).

Der Äthylester wurde mit entsprechendem Ergebnis gespalten, man erhielt 10% Äthyl-methyl-phenyl-pyrazol (F. P. des Pikr. 115°—116°) und 90% isomere Base (F.P. d. Pikr. 196°.)

O. Darstellung des 3,5-Methyl-phenyl-pyrazol-1-carbonsäure-chlorids.

In die absolut ätherische Lösung von 3 g 3,5-Phenyl-methyl-pyrazol leitete man bei —12° 10 Minuten lang trockenes Phosgen ein. Sofort schied sich das salzsaure Salz des Ausgangsmaterials ab. Dies wurde abfiltriert und die ätherische Mutterlauge eingedunstet; so erhielt man ein weißes, festes Produkt, das bei 84° schmolz. Man hatte ein Gemisch von zwei Körpern vor sich. Durch Auskochen mit 50 ccm Benzin vom Sp. 80°—90° blieb der größere Teil ungelöst; er kristallisierte in farblosen, flachen Prismen (aus Äthylalkohol) und stellte den Di-(methyl-phenyl-pyrazyl-)harnstoff vom Schmelzpunkt 136° dar.

0,1400 g Sbst.: 20,4 ccm N (18°, 745 mm).

$C_{21}H_{18}N_4O$, Ber. N 16,4, Gef. 16,2.

In Benzin gelöst befand sich das Chlorid der Pyrazol-N-carbonsäure vom Schmelzpunkt 94°. Leichtlöslich in den gebräuchlicheren organischen Solventien, farblose kurze Nadeln aus Leichtbenzin.

0,1222 g Sbst.: 0,0799 g Ag Cl.

$C_{11}H_9N_2OCl$. Ber. Cl. 16,1%, Gef. 16,2%.

P. Darstellung des 3,5-Methyl-phenyl-pyrazol-carbonsäureamids.[1])

1. Leitet man in eine benzolische Lösung des oben beschriebenen Chlorids einen Strom von trockenem Ammoniak,

[1]) B. 34, 3984 (1901).

so fällt das Amid quantitativ aus. Kleine, wasserklare, breite Nadeln, gut löslich in Alkohol und Äther, schwerer in Methylalkohol. Schmelzpunkt 155°—156°. Die Schmelze erstarrt etwa 5° über dem Schmelzpunkt wieder und schmilzt dann bei über 300° noch nicht.

0,1524 g Sbst.: 28,2 ccm N (18°, 746 mm).
$C_{11}H_{11}N_3O$. Ber. N 20,9, Gef. 20,8.

2. Darstellung des Amids aus dem O-Äthyläther des Benzoylacetons (siehe unter S).

3. Die oben angeführte Arbeit von Posner[1]) wurde nach seinen Angaben wiederholt und dabei das Carbonamid in einer Ausbeute von 12% erhalten. (Näheres siehe Allgemeiner Teil.)

Daß es nicht gelungen ist, aus diesen Derivaten die N-Carbonsäure selbst darzustellen, ist schon im allgemeinen Teil erwähnt worden.

Q. Versuche, das 3-Methyl-5-phenyl-isoxazol in Pyrazole überzuführen.

Das Isoxazol, ein in großen perlmutterglänzenden, flachen Platten kristallisierender Körper vom Schmelzpunkt 66°—67° wurde in der Bombe mit 33⅓%igem alkoholischen Methylamin auf ca. 200°—240° erhitzt. Den sehr hohen Druck hielten nur sehr starkwandige und fehlerfreie Bombenröhren aus. Bei Wiederholung des Versuches wurde das Methylamin mit Alkoho weiter verdünnt. So arbeitete man z. B. mit 20, 10, 5%iger Lösung. Auch wurden einige Versuche bei mäßigerer Temperatur (150°—200°), wieder andere bei erheblich höherer Temperatur (ca. 300°) durchgeführt. Dauer des Erhitzens: 7—12 Stunden. Nach dem Erkalten wurde der Rohrinhalt mit Wasser versetzt und mit Äther ausgeschüttelt. Die ätherische Lösung schüttelte man dann dreimal mit verdünnter Salzsäure durch. Die jetzt in der Salzsäure gelösten Basen wurden mit Natronlauge in Freiheit gesetzt, in Äther aufgenommen, getrocknet und, so gut es ging, destilliert. Der Destillationskolben war angefüllt mit einer braunen, harzigen Masse, aus der sich nur mühsam ein Tropfen eines helleren Destillates herausdestillieren ließ, doch konnte dieses nicht als Pyrazol identifiziert werden.

[1]) B. 34, 3984 (1901).

Bei der Behandlung des Isoxazols mit Anilin in entsprechender Weise erhielt man ebenfalls nicht die erwünschten Ergebnisse.

R. Versuche mit Acetyl-phenyl-acetylen.

Das Keton wurde nach einer Vorschrift von André [1]) dargestellt. Es ist dabei zu beachten, daß die Reaktion, die zu seiner Bildung führt, ganz langsam (in Kältemischung) verlaufen muß, daß ferner kein Überschuß von Acetylbromid verwendet werden darf, und daß zum Schluß mindestens 10 mal der Äther mit Bicarbonat geschüttelt werden muß, um alles Halogen auch wirklich zu entfernen. Versuche mit kleineren Mengen (etwa 10 g Phenylacetylen) lieferten erheblich bessere Ausbeuten als solche mit größeren Quantitäten. Aus 7 g Phenylacetylen wurden 7 g Keton erhalten. Farbloses, wasserklares Öl von angenehmem Geruch. Sp. 123°—125° unter 13 mm Druck.

1. Kondensation des Ketons mit Methylhydrazin.

2 Gramm Keton in alkoholischer Lösung wurden vermischt mit 2 g Methylhydrazinsulfat und 1,8 g Natriumacetat in Wasser (bei Zimmertemperatur). Bei Eintritt von Trübung Zusatz von Alkohol! Nach 7stündigem Stehen wurde der Alkohol im Vakuum abgedunstet und das ausgeschiedene Öl in Äther aufgenommen und destilliert. Das Destillat versetzte man in ätherischer Lösung mit der berechneten Menge ätherischer Pikrinsäure und erhielt die Pikrate der bei den isomeren Dimethyl-phenyl-pyrazole, und zwar 3 g Pikrat vom Schmelzpunkt 184° und 1,8 g Pikrat vom Schmelzpunkt 128°.

2. Kondensation des Ketons mit Phenylhydrazin

1,5 g Keton wurden mit 1,2 g Phenylhydrazin und 1,2 g Eisessig in Alkohol zusammengemischt und 9 Stunden bei Zimmertemperatur sich selbst überlassen. Auf Zusatz von Wasser schied sich ein Öl ab, das man in Äther aufnahm. Nach dem Trocknen, Abdunsten des Äthers und Rektifizieren erhielt man ein klares Destillat, das ausschließlich aus 1,5-Diphenyl-3-methyl-pyrazol bestand. Nach eintägigem Stehen erstarrte es zu einer Kristallmasse, die, aus Petroläther umkristallisiert, bei 63° schmolz.

[1]) A ch. (8) 29, 562, (1913).

Ein Teil wurde gleich nach der Destillation in konzentrierter ätherischer Lösnng mit Pikrinsäure versetzt, man erhielt nur ein Pikrat, und zwar das des 1,5-Diphenyl-3-methyl-pyrazols (F. P. 125°—126°).

3. Kondensation des Ketons mit Semicarbazid.

1 g Keton wurde mit 1 g salzsaurem Semikarbazid und 1,2 g Natriumacetat in verdünntem Alkohol vermischt. Nach 10stündigem Stehen bei Zimmertemperatur hatten sich derbe, wasserklare Kristalle eines Semicarbazons ausgeschieden, die aus Benzin vom Siedepunkt 70°—80° umkristallisiert wurden und bei 127°—128° schmolzen. Durch 6stündiges Kochen in Eisessig wurde der Körper nicht verändert. Ob er sich durch Mineralsäuren spalten läßt, ist nicht untersucht worden.

0,1991 g Sbst.: 35,8 ccm N (15°, 735 mm).

$C_{11}H_{10}N_2O$. Ber. N 20,9, Gef. 20,2.

4. Darstellung des Dipropylaminderivats vom Acetyl-phenyl-acetylen.[1])

3 g Keton wurden ohne Lösungsmittel mit 2 g Dipropylamin vermischt. Das Gemisch erwärmte sich etwas und man ließ es 4 Stunden bei Zimmertemperatur stehen. Dann wurde im Vakuum destilliert, wobei das Anlagerungsprodukt unter 13 mm Druck bei 193° überging. In der Vorlage erstarrte es nach etwa 10 Stunden zu wasserklaren Prismen, die sich aus Petroläther umkristallisieren ließen. F. P. 46°. Es ist leicht löslich in verdünnten Säuren, in ätherischer Lösung bildet es mit Pikrinsäure ein Pikrat vom F. P. 120°—121°.

5. Kondensation dieses Anlagerungsproduktes mit Methylhydrazin.

2 g Dipropylamin-Derivat wurden mit 1 1/2 Mol alkoholischem Methyl-hydrazin (hergestellt durch Verreiben von Methylhydrazinsulfat mit Natriummethylat in der 10fachen Menge Alkohol und zwei Tropfen Wasser und darauffolgendem Abfiltrieren des ausgeschiedenen Natriumsulfats) 6 Stunden im Rohr auf 100° erhitzt. Nach dem Erkalten dunstete man den größten Teil des Alkohols im Vakuum ab und versetzte den Rest mit Wasser. Das aus-

[1]) vergl. André, A. ch. (8) 29, 576, 587, (1913).

geschiedene Öl wurde mit Äther aufgenommen, getrocknet und destilliert. Daraufhin versetzte man das wieder in Äther aufgenommene Destillat mit der berechneten Menge ätherischer Pikrinsäure und erhielt ein Gemisch (etwa 4 g) von 2 Pikraten, denen folgende 2 Körper zugrunde lagen:

3,6 g Pikrat (F. P. 120°—121°) = 90% unverändertes Anlagerungsprodukt,

0,4 g Pikrat (F. P. 128°) = 10% 1,3-Dimethyl-5-phenyl-pyrazol.

Die beiden Pikrate waren leicht zu trennen. Das bei 120°—121° schmelzende war in Äther erheblich schwerer löslich als das andere. Durch Fällen in der 50—60fachen Menge Äther fiel das bei 120°—121° schmelzende quantitativ aus, während das bei 128° schmelzende in Lösung blieb.

Trotz sorgfältigen Suchens wurde im Pikratgemisch sowie in der Mutterlauge außer geringen Mengen von Pikrinsäure nichts weiter entdeckt.

S. Versuche mit dem α-O-Äthyläther des Benzoylacetons.

Dieser wurde dargestellt nach Claisen[1]), dessen Angaben man bestätigt fand. Wasserhelles, angenehm riechendes Öl vom Sp. 162°—164° unter 13 mm Druck.

Die Kondensation des Äthers mit Hydrazinen verlaufen wegen der Empfindlichkeit des Äthers genau so, als ob man es mit freiem Benzoylaceton zu tun hätte. So wurde u. a. der Äther mit freiem Methylhydrazin in absolut-ätherischer Lösung zusammengebracht. (In einem Parallelversuch ließ man Benzoylaceton auf freies Methylhydrazin unter denselben Bedingungen einwirken.) Es wurde bei Zimmertemperatur sowie bei —15° gearbeitet. Man ließ das Gemisch eine Nacht stehen, dunstete dann den Äther zum größten Teil ab und versetzte den Rest direkt mit ätherischer Pikrinsäure. Man erhielt immer ein Gemisch der Pikrate der beiden isomeren Dimethylphenyl-pyrazole und zwar im Verhältnis, wie unter G beschrieben. Erwähnt sei ferner die Kondensation des O-Äthers mit Semicarbazid, da sie bessere Ausbeuten liefert als die Kondensation von freiem Benzoylaceton mit Semicarbazid:

1,9 g O-Äther wurde mit 1,4 g Semicarbazid-Chlorhydrat und 1,6 g Natriumacetat in verdünntem Alkohol zu einer klaren

[1]) B. 40, 3909 (1907),

Lösung vermischt. Nach etwa 8 Stunden hatte sich ein Kristallgemisch ausgeschieden, das man durch Auskochen mit Methylalkohol in seine beiden Bestandteile trennte. In Methylalkohol unlöslich waren ungefähr 50% des entstandenen Gemisches. Dieser Anteil wurde als Hydrazodicarbonamid identifiziert. (F. P. 250°—255° unter Zersetzung). Eine Analyse bestätigte diesen Befund. Der in Methylalkohol lösliche Anteil bestand aus 3,5-Methyl-phenyl-1-carbonamid vom Schmelzpunkt 155°—156° (vergl. P 1).

Dieser Versuch wurde bei —15° wiederholt. Bei dieser Temperatur fand keine Einwirkung der beiden Substanzen aufeinander statt; erst wenn man das Reaktionsgefäß einen Tag lang auf den Platz stellte (Zimmertemperatur), schieden sich die oben näher beschriebenen Körper ab in gleichen Ausbeuten.

T. Darstellung und Versuche mit dem Methyl-phenyl-hydrazon des Benzoylacetons.

1,6 g Benzoylaceton wurden mit 1,2 g freiem asymmetrischen Methyl-phenyl-hydrazin in Äther gelöst. Das Lösungsmittel dunstete man ab und erwärmte das Gemisch drei Stunden lang auf dem Wasserbade. Beim Erkalten und Kratzen erstarrte es. Das Reaktionsprodukt ließ sich aus Methylalkohol umkristallisieren. Kleine, flache, quadratische, schwach grün-gelbliche Kristalle, die nur in Äther gut löslich sind. F. P. 107° (umkristallisiert aus Methylalkohol).

0,1584 g Sbst.: 14,8 ccm N (16°, 748 mm).
$C_{17}H_{18}N_2O$ Ber. N 10,5%, Gef. 10,6%.

Daß bei einer wenig abweichenden Methode ein vielleicht geometrisch isomeres Produkt derselben Zusammensetzung gefunden wurde, ist schon im Allgemeinen Teil erwähnt worden. Dünne, längliche, hellbraune Prismen, umkristallisiert aus Benzin vom Siedepunkt 70—80°. F. P. 79°.

0,1891 g Sbst.: 18,1 ccm N (21°, 742 mm).
$C_{17}H_{18}N_2O$. Ber. N 10,5% Gef. 10,5%.

a) Mischt man dieses Hydrazon bei Zimmertemperatur mit salzsaurem p-Nitro-phenyl-hydrazin in verdünntem Alkohol (Lösung muß klar sein!), so fällt nach etwa 4 Stunden

das 3-Methyl-5-phenyl-1-(p-nitro-phenyl)-pyrazol vom Schmelzpunkt 102° quantitativ aus (vergl. L).

b) 1 g des Hydrazons wurde in Pyridin in der Eiskälte mit 0,5 g Benzoylchlorid versetzt. Das Reaktionsgemisch, welches erstarrt war, goß man in verdünnte, eiskalte Schwefelsäure. Es fiel sofort ein brauner, fester Körper zu Boden, der ein Benzoylderivat des Hydrazons darstellt. Kleine, derbe, bräunliche Kristalle, die in Alkohol, Äther und Methylalkohol schwer löslich sind und sich aus Benzol umkristallisieren lassen; sie schmelzen bei 185° bis 186°.

0,1166 g Sbst.: lieferten 0,3330 g CO_2 und 0,0654 g H_2O.
0,1336 g Sbst.: 9,1 ccm N (19°, 740 mm).
$C_{24}H_{22}N_2O_2$. Ber. C 77,8%, Gef. 78,0% — Ber. H 6,0%, Gef. 6,3% — Ber. N 7,6%, Gef. 7,6%.

Bei 5stündigem Kochen mit der 10fachen Menge 20%igen alkoholischen Alkalis wird dies Benzoylderivat gespalten in Benzoësäure und das ursprüngliche Hydrazon.

c) 0,5 g Hydrazon wurden in konz. alkoholischer Lösung mit 0,3 g (2 Mol.) Hydroxylamin-Chlorhydrat 6 Stunden unter Rückfluß gekocht. Nach dem Abkühlen dunstete man den Alkohol im Vakuum ab. Auf Zusatz von Salzsäure (oder Wasser) fiel jetzt ein weißer Niederschlag aus, der einmal aus Ligroin (Sp. 50°—60°) umkristallisiert wurde. Weiße, glänzende große, flache Platten vom F. P. 67°. Der Körper wurde als 3-Methyl-5-phenyl-isoxazol erkannt (vergl. Q).

U. Darstellung des Methyl-phenyl-hydrazons vom Acetylaceton.

Die Darstellung verläuft analog wie unter T geschildert, nur muß man, statt auf dem Wasserbade, 3 Stunden über freier Flamme erwärmen. Auch bei 4stündigem Kochen in in der 15fachen Menge eines Gemisches von Alkohol und Eisessig erhält man gute Ausbeuten. Prächtig kristallisierende, wasserklare, lange, dünne Spieße, leichtlöslich in Äthylalkohol, Methylalkohol und Äther, schwerer in Benzin. Der Körper wurde umkristallisiert aus Benzin vom Siedepunkt 50°—60° und schmolz bei 98°.

0,1384 g Subst.: 15,6 ccm N (16°, 762 mm).
$C_{12}H_{16}N_2O$. Ber. N 13,7%, Gef. 13,6%.

Vorliegende Arbeit wurde im Chemischen Institut der Universität Marburg von Mai 1924 bis Dezember 1925 ausgeführt. Sie ist entstanden auf Veranlassung von Herrn Geh. Reg.-Rat Prof. Dr. K. v. Auwers, dem ich an dieser Stelle meinen allergrößten Dank ausspreche, sowohl für die stets hiltbereite Unterstützung bei meinen wissenschaftlichen Arbeiten als auch für die allzeit wohlwollende Anteilnahme an meinen persönlichen Geschicken.

Auch meinen übrigen akademischen Lehrern, durch die ich viele Zweige meiner Wissenschaft und deren Nachbargebiete durch gründlichen und sorgfältigen Unterricht kennengelernt habe, bin ich zu großem Dank verpflichtet.

Lebenslauf.

Geboren wurde ich, Hans, Heinrich, Daniel, Wilhelm Stuhlmann, am 31. August 1901 zu Kiel als Sohn des Botenmeisters Wilhelm Stuhlmann und seiner Ehefrau Dora geb. Jungjohann. Ich bin Preuße und evangelisch. Von Ostern 1907 bis Ostern 1909 besuchte ich die Bürgerschule zu Kiel-Hassee und von Ostern 1909 ab die Oberrealschule am Königsweg zu Kiel, an der ich Februar 1919 das Reifezeugnis erhielt. Ich studierte dann von Ostern 1919 bis Ostern 1923 Chemie an der Universität Kiel, bestand dort im Juli 1922 das erste Verbandsexamen und begab mich Ostern 1923 auf die Universität Marburg, wo ich Februar 1924 das zweite Verbandsexamen ablegte.

Meine akademischen Lehrer waren:

in Kiel: Bitter, Brandt, Deussen †, Diels, Dieterici, Feist, Harms, Mumm, Preuner, Passow, Reinke, Skita;

in Marburg: v. Auwers, Krollpfeiffer, Strecker, Thiel, Troeltsch, Ziegler.

Seit dem Sommersemester 1924 war ich mit vorliegender Arbeit beschäftigt.